

Research
Green Chemical Engineering—Article

超重力环境下非金属氮掺杂石墨烯泡沫催化还原反应性能研究

王志勇^{a,b,d}, 赵志建^{a,d}, Jesse Baucom^b, 王丹^{a,d,*}, Liming Dai^c, 陈建峰^{a,d}^a State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China^b Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of California, Los Angeles, CA 90095, USA^c Center of Advanced Science and Engineering for Carbon (Case4Carbon), Department of Macromolecular Science and Engineering, Case School of Engineering, Case Western Reserve University, Cleveland, OH 44106, USA^d Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 July 2019

Revised 20 September 2019

Accepted 2 December 2019

Available online 28 May 2020

关键词

超重力技术

过程强化

非金属催化

碳基纳米材料

催化还原

摘要

本文以硝基苯还原和亚甲基蓝降解为模型反应体系,以非金属氮掺杂石墨烯泡沫(NGF)作为三维结构式催化材料,研究了超重力环境对催化反应性能的影响。在超重力旋转圆管反应器内6484 g ($g = 9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$)的超重力环境下,非金属催化硝基苯还原的表观速率常数是传统搅拌反应器内的6倍。通过计算流体力学理论模拟,揭示了超重力旋转管式反应器内超重力水平较高,湍流动能比传统反应器内有显著提高,液固相表面更新速度快,提高了催化反应效率。X射线光电子能谱和拉曼光谱测试表明该催化材料组成和结构在超重力环境下的反应过程中保持稳定。在另一个模型反应体系中,非金属氮掺杂石墨烯泡沫催化亚甲基蓝降解的速率也随着超重力水平的增加而增大。这些结果表明了超重力强化非金属碳基催化材料催化还原反应的潜力。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

碳基非金属催化材料由于其低成本、环保等优点,在学术和工业领域都引起了广泛的关注[1–3]。杂原子掺杂的碳纳米材料可以通过调节电子云密度,实现纳米材料的化学活性可控,从而实现多种应用,近年来得到广泛关注[4–6]。特别是随着绿色化学和可持续化学的发展,人们发现非金属碳基催化材料在一些典型的工业反应中有很大的潜力,有望取代传统的金属催化剂[7,8]。尽管非金属碳基催化材料的实验室研究已经取得了巨大的成功,但这类催化反应的工业放大实验和实际应用中仍然面临着诸多问题[9]。比如,与金属基催化

材料相比,非金属催化材料的催化效率在大多数情况下都较低[6]。已有的研究表明,非金属碳基催化材料较低的催化效率除了与催化材料在原子水平上的化学活性中心状态有关,其微观的物理结构也会直接影响反应体系中不同相态间的微观混合状态,从而影响催化材料的综合性能[10]。因此,除了催化材料本身的结构优化外,催化材料与反应器之间的耦合关系也是非金属碳基催化反应研究的重要课题。

基于外部场的过程强化技术,如超重力[11]、微波[12]、磁场[13]和光[14]等技术,在化学工程领域备受关注。其中,在化学反应过程中引入超重力场被证明是强化微观混合和传质的有效途径[15]。例如,我们团

* Corresponding author.

E-mail address: wangdan@mail.buct.edu.cn (D. Wang).

队前期将超重力过程强化技术应用于纳米颗粒的制备[16-18]、气体净化[19]和有机合成[20]等领域并取得显著效果。一般来说,在超重力反应器内,离心力与多孔填料耦合产生的超重力环境有利于提高微观混合性能和传质效果,从而获得较高品质的产品[21-23]。Zhang等[24]采用多孔泡沫镍作为填料在精馏塔中进行了流体力学性能和传质效率的测定,发现泡沫镍填料的传质效率比传统不锈钢丝网填料高40%。另一种多孔泡沫陶瓷填料,在常压全回流条件下用于环己烷/正庚烷系统,得益于填料内的气体和液体间表面更新速率的增加,其持液量大于其他经典填料,传质性能良好[25]。

本文报道了在超重力旋转圆管反应器内,超重力环境下的非金属氮掺杂石墨烯泡沫催化硝基苯(NB)还原和亚甲基蓝降解两种反应的过程研究。首先以石墨烯氧化物和尿素水分散液为原料,经水热处理,制备了三维结构化氮掺杂石墨烯泡沫催化材料,并在超重力旋转圆管反应器中进行了非金属催化硝基苯还原和亚甲基蓝降解的反应过程研究。X射线光电子能谱和拉曼光谱测试了催化材料在反应前后的稳定性。相关结果表明了利用超重力强化非金属催化反应过程的潜力。

2. 材料与测试方法

2.1. 氮掺杂石墨烯泡沫催化材料的制备

氧化石墨烯(GO)采用改良的Hummers法制备[26],随后将50 mg的GO、2 mL尿素溶液和25 mL去离子水密封于50 mL聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中,并加热至180 °C保持12 h,制备氮掺杂石墨烯材料。高压反应釜自然冷却至室温后,用去离子水冲洗氮掺杂石墨烯水凝胶,随后进行冻干过程。将样品在-50 °C下预冻5 h,然后将冻干机内压力降至1.1 Pa,并加热至25 °C,期间升温速率先后设置为1 °C·h⁻¹升温20 h,1.25 °C·h⁻¹升温16 h,1 °C·h⁻¹升温10 h和5 °C·h⁻¹升温5 h,即可得到产品氮掺杂石墨烯泡沫(NGF)。

2.2. 样品表征

用日立S-4700场发射扫描电子显微镜(SEM)和日立H-9500高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对样品形貌和微观结构进行研究。傅里叶变换红外光谱(FTIR)是在Thermo Fisher spectrum Nicolet 6700红外系统上进行的。X射线光电子能谱(XPS)结果可通过VG Microtech ESCA 2000获得。在514 nm激光激发的拉曼光谱仪

(Renishaw)上获得了样品的拉曼光谱。

2.3. 超重力场催化反应过程

为了实现NB的加氢催化还原反应,将7 mL含有2 mmol NaBH₄和0.02 mmol NB的混合物添加到以三维结构化NGF(6 mg)为催化剂的圆管反应器中。所使用的NGF,其外形是直径为10 mm、高度为15 mm的圆柱体。然后将反应器放入高速离心机(长沙湘仪仪器有限公司,H-1850)中。通过调节转速,可实现非金属催化还原过程在不同的重力场下进行。采用紫外可见分光光度法(岛津UV-2600)测定了NB在混合物中的吸光度,并用高效液相色谱(HPLC, Waters 2695)分析了反应产物的组成。用W2996光电二极管阵列探测器测量样品的吸收光谱。为了研究MB的降解过程,步骤与上述NB还原过程一致,并通过测量MB的吸收光谱来监测降解过程。以没有超重力场的搅拌釜(STR)中进行的反应进行对照,同时保持其他反应条件与在超重力场下使用的条件相同。

2.4. 超重力水平的计算

由于反应器内的离心力增强了传质和混合条件,在各种超重力条件下,混合物的形状(液膜、液线、液滴)分布、传质界面面积和表面更新速率等状态发生了变化。在这里,我们定义了一个超重力水平(G),用重力加速度 g ($g = 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$)的值来反映超重力的程度,用以描述催化反应效应与超重力场之间的关系。可使用以下公式计算:

$$G = \left(\frac{2\pi N}{60} \right) \cdot R/g \quad (1)$$

式中, R 为混合物的旋转半径; N 为反应器的转速; g 为重力加速度。

3. 结果与讨论

在180 °C下对GO和尿素进行水热处理,是一种相对温和且经济合理的将氮原子掺杂到石墨烯平面结构中的方法[27]。合成过程中溶剂蒸气产生的高压使分散的石墨烯片重新分散再整合,形成柱状形状。将整块NGF冷却至室温,用大量去离子水冲洗后,材料内孔通道内会充满液体。当液体在烘箱中直接干燥时,NGF中的孔隙收缩,导致NGF整体体积缩小,孔径减小。然

而，使用冷冻干燥处理去除残余液体，可保持NGF的外观和机械强度不变（见Appendix A中的图S1）。图1（a）的SEM电镜图显示了NGF的多孔结构，其孔径从几纳米到几十纳米不等。这种分布可通过Brunauer-Emmett-Teller (BET)表征得到进一步验证。在图1（b）中，高放大倍数的SEM图像显示了NGF表面具有褶皱结构。同时，结合扫描电镜（SEM）和透射电镜（TEM）图像，发现NGF的三维结构是由极薄的石墨烯片构成的[图1（c）]。HRTEM图像显示了NGF晶体结构，晶格间距为0.32 nm，对应于石墨的（102）晶面[7]。SEM元素成像显示材料内碳、氮、氧元素分布均匀[图1（e）~（h）]。

图2（a）是NGF的FTIR光谱，能够观察到分别位于 116 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 处的C-N和C=N的特征峰[28]，表明氮原子已成功掺杂到石墨烯结构中。图S2中的热重分析（TGA）曲线展现了热空气条件下NGF的重量损失随温度变化的关系； $200\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $550\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的重量损失分别归因于含氧基团的热解和NGF的完全燃烧[29]。为了验证氮原子掺杂引起的缺陷程度的变化，在掺杂前后进行了拉曼光谱分析。如图2（b）所示，与GO相比，N掺杂石墨烯的G波段存在 10 cm^{-1} 的蓝移[30]。D带（对应于 1355 cm^{-1} 处的拉曼变换）和G带（对应于 1600 cm^{-1} 处的拉曼变换）分别代表石墨烯片的缺陷水平和完整性。NGF（比值为1.12）的 I_D/I_G 带强度（ I_D/I_G ）比GO（比值为0.91）的 I_D/I_G 高，表明N掺杂后石墨烯片的缺陷增加[31]。此外，除了D带和G带外，NGF在 1450 cm^{-1} 和 1265 cm^{-1} 处的拉曼变换有两个新峰，这

表明非晶碳的增加是由于掺杂了杂原子（图S3）[32]。用XPS进一步分析了NGF和氧化石墨烯泡沫（GOF）的化学成分，结果如图2（c）所示。很明显，NGF样品在约400 eV处出现了N1s峰，原子分数为7.23%。相反，GO片样品中没有明显的N峰出现，这表明NGF的石墨烯结构中掺杂了氮原子。与GO片相比，NGF样品的碳原子百分数增加，氧原子百分数减少，这是由于在氮掺杂过程中GO被同步还原。图2（d）表明C1s峰可在284.9 eV、286.0 eV、287.1 eV和288.2 eV处拟合为四个峰，分别对应于石墨 $\text{sp}^2\text{ C}$ 、N- $\text{sp}^2\text{ C}$ 、N- $\text{sp}^3\text{ C}$ 和C=O键。图2（e）是NGF的高分辨率XPS N1s峰，在398.2 eV、399.6 eV和401.3 eV下可拟合出三个不同组分，分别对应于吡啶氮、吡咯氮和石墨氮（图S5）。其相对含量与掺杂能理论计算结果吻合良好（表S1）。图2（f）中的O1s带中包括分别在C=O和C-O的531.6 eV和533.0 eV处的两个峰值。NGF的BET比表面积测量值为 $189\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [图S4（a）]。其氮气脱吸附等温线曲线具有明显的滞后性，证实了中孔的存在。氮气的快速吸收（ $P/P_0 > 0.9$ ）是由于NGF中存在较大的孔隙。Barrett-Joyner-Halenda (BJH) N_2 解吸测定的结果证实了NGF主要的孔径分布在2~40 nm之间[33]。

此外，通过密度泛函理论（DFT）计算模拟了NGF的化学性质。如图S6所示，由电荷密度差和电荷密度等密度线结果可知本征石墨烯的电荷密度分布均匀。然而，当氮原子掺杂到石墨烯分子结构中时，电荷密度的分布受到干扰[图S6（c）~（h）]。根据上述XPS结果，

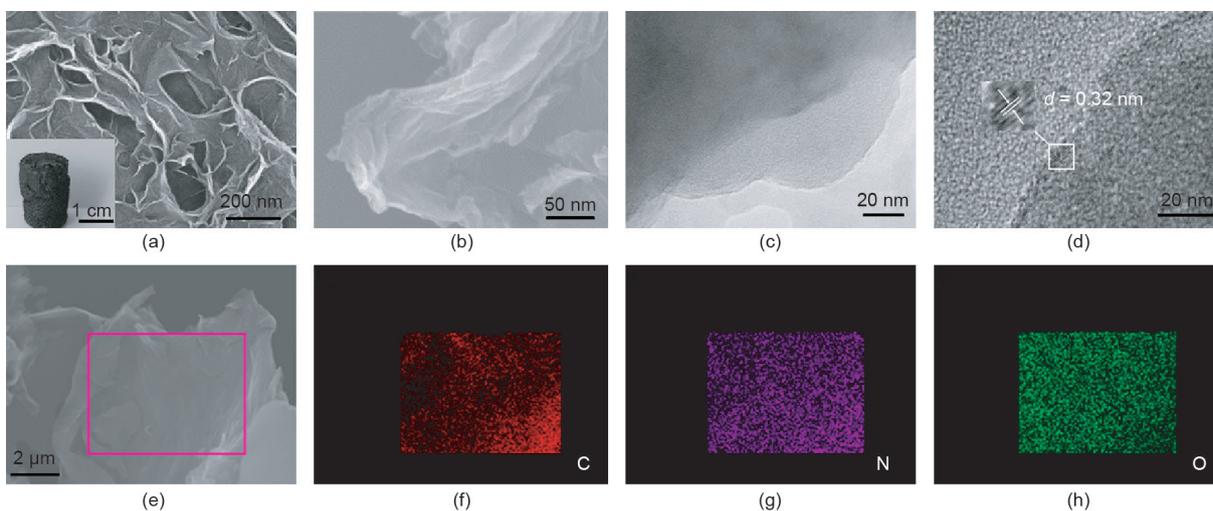


图1. (a) NGF催化材料的SEM照片，嵌入的数码照片显示了催化材料的宏观形貌；(b) 放大倍率的SEM图像；(c)、(d) 不同位置的TEM图像；(e) SEM图像对应元素mapping表明C (f)、N (g) 和O (h) 在介尺度分布均匀。

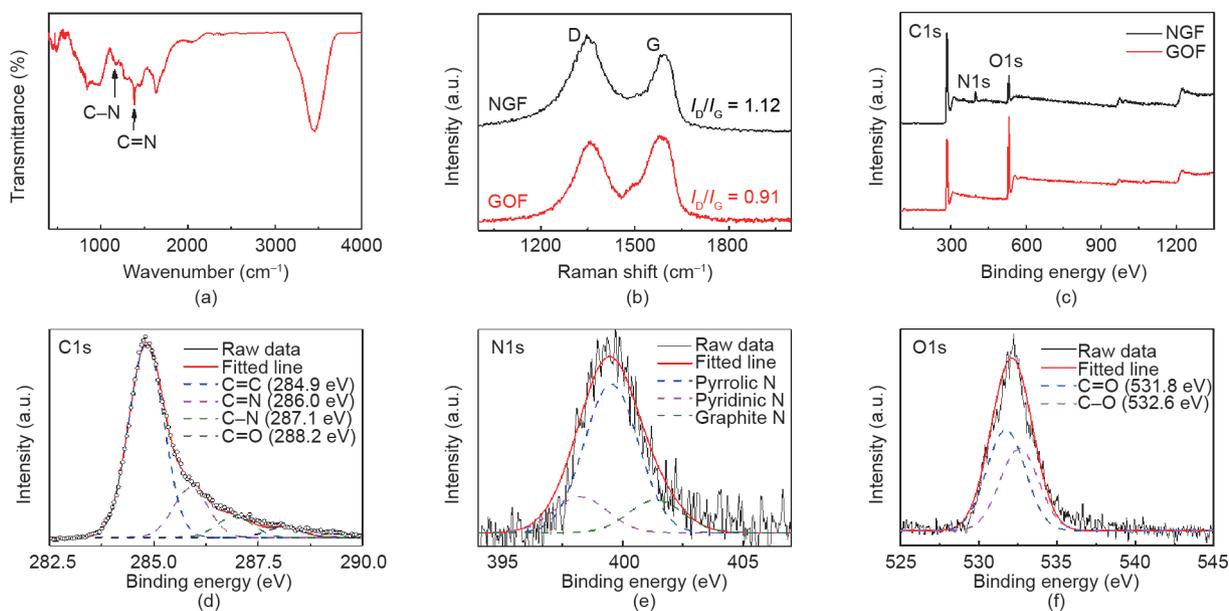


图2. NGF催化剂的化学结构表征。(a) FTIR光谱;(b) 拉曼光谱;(c) XPS;(d)~(f) NGF的高分辨C1s、N1s和O1s光谱。

构建了三种N原子（石墨N、吡啉N和吡咯N）模型。不同模型的最高占据分子轨道（HOMO）和最低未占据分子轨道（LUMO）如图S7所示。本征石墨烯与掺杂石墨烯的主要变化是氮的引入增加了LUMO数，从而使氮掺杂石墨烯具有更好的电子接受能力。此外，还计算了石墨N、吡啉N和吡咯N的掺杂能（ E_{doping} ），见表S1。结果表明，吡咯N所需的掺杂能量最低，这说明吡咯N引入石墨烯分子的可能性最大。

为探讨NGF在不同条件下作为非金属液相加氢催化剂的性能，选择 NaBH_4 还原NB制苯胺（AB）为模型反应。图3（a）是NB与NGF还原反应过程中不同时间的紫外/可见光谱。随着反应的进行，在紫外吸收波长约为267 nm处的NB特征吸收峰逐渐减小，同时在约232 nm处AB的特征吸收峰逐渐升高，这表明NB逐渐被还原为AB（图S8）。反应32 min后，NB的吸收峰趋于稳定，说明反应已完成。值得注意的是，在吸收波长约243 nm处出现的等吸光点表示此过程不产生任何副产物[34]。高效液相色谱分析还表明，当反应过程完成时，99%的NB转化为AB（表S2）。然而，如图S9所示，在没有催化剂的情况下，267 nm处的NB吸收峰略有降低，并且在很长时间内（2 h）无AB吸收峰出现。这表明，在没有催化剂的情况下，还原过程几乎无法进行，NB吸收峰的降低归因于其在空气中的挥发。然而，当GOF被添加到反应物溶液中时，NB的浓度迅速下降，但依然没有AB峰出现，这主要是氧化石墨烯对NB的强吸附作用（图S9）。

由于还原剂 NaBH_4 的浓度对于反应溶液中的NB来说充分过量（ $C_{\text{NB}}: C_{\text{NaBH}_4} = 1:100$ ），因此整个研究过程中反应遵循拟一级动力学。该反应的表观动力学速率常数（ k_{app} ）的值可通过以下方程式计算[35]。

$$\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{\text{app}} \cdot t \quad (2)$$

式中， A_t 和 A_0 分别为NB在任何时间 t 和0 min的吸收峰； C 和 C_0 分别为对应于 A_t 和 A_0 的溶液中NB的浓度。通过 $\ln(C/C_0)$ 与反应时间的拟合曲线[图3（b）]，可以计算出室温和常压条件下NB还原的 k_{app} 为 0.0314 min^{-1} 。在此条件下，NGF的比速率常数为 $8.49 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ，与Hu等[36]的工作（ $8.33 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ）相当。

图4（a）是超重力环境下非金属催化还原反应过程的示意图。将6 mg的NGF填充在管式反应器中；然后添加7 mL反应物混合物，其中包含2 mmol NaBH_4 和0.02 mmol NB。高速离心机在不同转速下可产生不同重力水平（ G ）的超重力场。图4（b）是不同 G 下 $\ln(C/C_0)$ 与反应时间的关系。不同重力条件下的反应速率如图4（c）所示。可以看出，NB的 k_{app} 随 G 值的增加而增加，在6484 g（ $g = 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ）的超重力水平下， k_{app} 最大，其值约为常规反应器内的6倍（ $k_{\text{app}} = 0.1545 \text{ min}^{-1}$ ）。同样在6484 g的超重力场下，不使用NGF催化剂。如图S10所示，其结果与在正常重力下没有催化剂的反应系统的结果相似，即即使在超重力场下，没有催化剂的还原反应也几乎不能进行。图S11和图4（d）分别显示了用计

算流体力学 (CFD) 模拟的反应混合物的速度矢量分布和液线分布。液体的流动状态可分解为径向速率和相对于反应空间平面旋转的切向速率, 通过比较矢量速度线的大小, 可以看出径向速率随着 G 值的增大而增大 (图 S11), 导致旋转管反应器中混合物的湍流加剧。由于旋

转过程所提供的强大离心力, 反应液在径向和切向上与整体式多孔 NGF 催化剂表面不断发生分解和碰撞。这一过程可以大大增加反应物分子与催化剂接触的机会, 从而强化催化还原体系的吸附和反应。

然而, AB 的产率 (k_{AB}) 随着 G 值的增加 (从1增

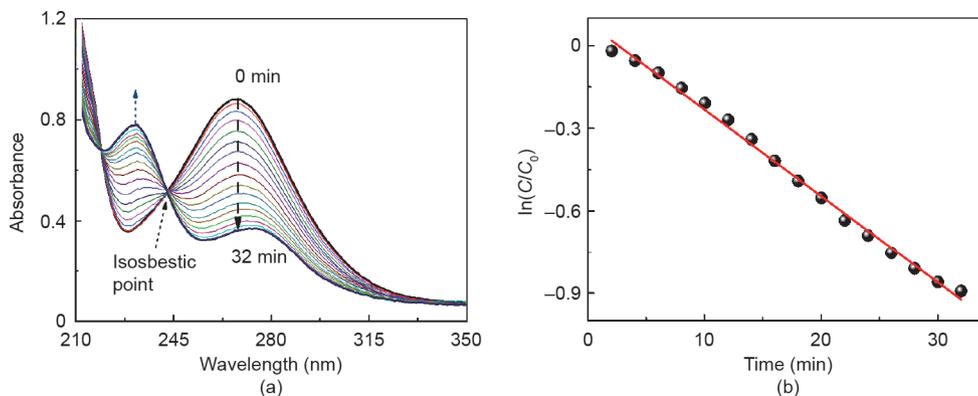


图3. NGF的催化性能评价。(a) 反应溶液的紫外/可见光谱;(b) $\ln(C/C_0)$ 随时间的变化曲线。反应条件: 反应在室温下进行, 6 mg NGF催化剂, 7 mL反应混合物原始比例为1:100, 每2 min用紫外/可见分光光度法测定。

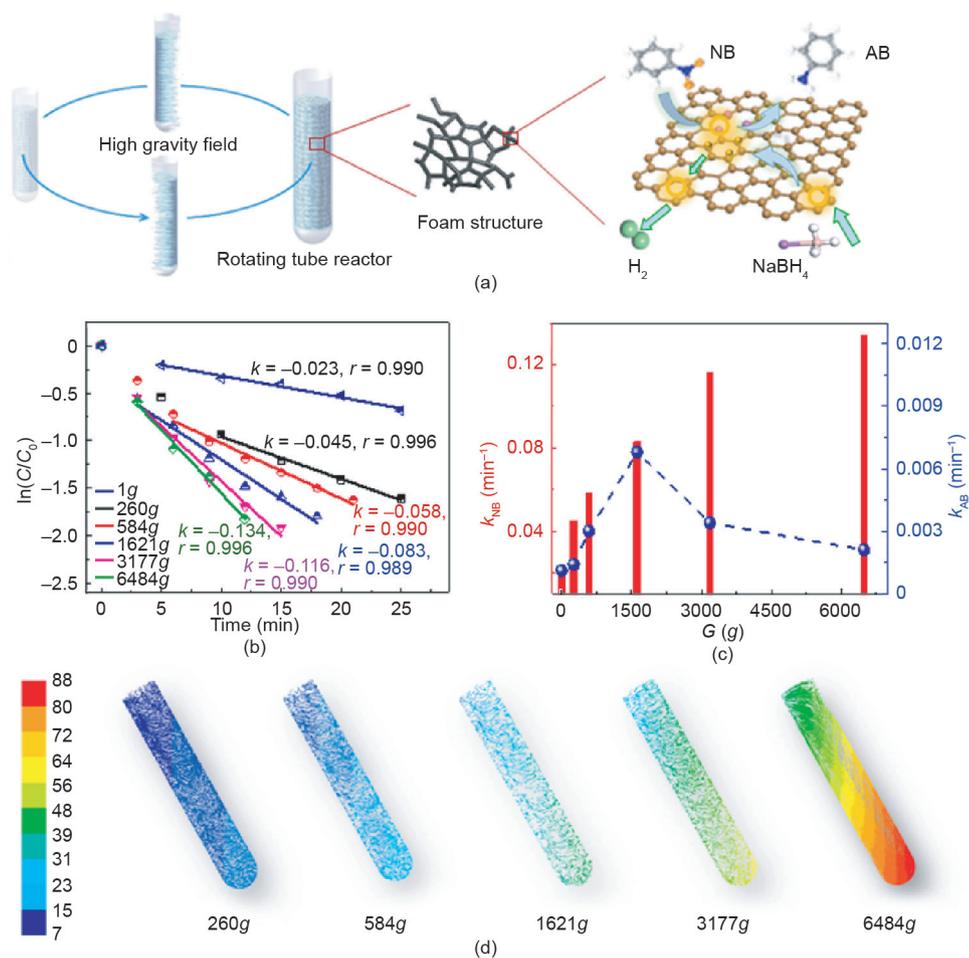


图4. 硝基苯在超重力场中被NGF还原的过程。(a) 超重力场下的还原反应示意图;(b) 267 nm波长的 $\ln(C/C_0)$ 与不同 G 下的反应时间的关系;(c) NB的降解速率和AB的生成速率与 G 的关系;(d) CFD模拟不同重力水平下反应物混合物的液线分布[左边的图例表示旋转管式反应器中混合物的速率 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)]。

加到1621 g) 而增加, 然后随着 G 的进一步增加而降低。根据先前的研究[37,38], 芳烃的还原通常遵循Langmuir-Hinshelwood机理。考虑到这一点, 假设芳香族化合物的催化还原是 NaBH_4 优先吸附在催化剂表面, 随后NB分子被吸附。由 NaBH_4 分解形成的表面活性氢物种与NGF表面吸附的NB分子反应生成目标产物, 从而完成整个转化过程。但同时, 表面活性氢也可以分解成氢气和水, 最终离开反应体系。综合考虑, 目标产物的生成速率降低可能有两个原因: NaBH_4 的分解以及NB与 NaBH_4 之间的竞争吸附。然而, 如图4所示, 当超重力水平(G)升高时, NB的浓度随着吸附和催化反应的加强而降低。因此, NaBH_4 的分解是AB生成率降低的主要原因, 当反应物处于相对较低的超重力水平(低于1621 g)时, 活性氢的生成速度较快, 而 NaBH_4 在NB上的分解速度较慢, 这保证了NB有足够的活性氢物种和足够的时间在 NaBH_4 分解前完成表面反应过程。当超重力水平进一步提高达6486 g时, NaBH_4 在NB上的分解速率大大加快, 活性氢没有足够的时间将NB还原为AB, 导致目标产物的生成速率较低。

为了探索NGF在反应过程中的稳定性, 实验中采用XPS和Raman光谱分析了反应前后NGF的化学结构, 如图5所示, 初始NGF与反应后的催化剂无明显差异, 表明3D整体式NGF催化剂在催化反应过程中是稳定的。NGF良好的物理结构稳定性显示了其在旋转填料床(RPB)反应器中的应用潜力, 旋转填料床是一种超重力设备, 其强化机理与本研究中的超重力场研究类似。我们的研究团队多年来一直在研究传质过程和放大规律。例如, 开展了RPB反应器中苯甲醇的催化氧化过程的研究[10], 结果表明, 苯甲醇的转化率从5.56%

(传统反应器) 提高到20.86% (RPB)。到目前为止, RPB已应用于工业生产, 但其重力水平仍然有限(小于1000 g), 本工作内容为实现更高的超重力水平提供了一种新的方法, 在非金属催化反应中显示出巨大的应用潜力。

此外, 为了验证超重力强化的普适性, 我们还对MB的催化降解进行了研究。MB还原过程的UV-Vis光谱如图S12所示, 在约665 nm处吸收强度的下降趋势表明MB的还原。在动力学研究中, 以665 nm处的相对吸光度作为时间函数来评价还原反应速率。为了排除太阳光的影响, 我们首先在5种不同条件下进行了MB的降解反应: 纯MB在太阳光照射下, MB在太阳光照射下+ NaBH_4 , MB在太阳光照射下+ NaBH_4 +NGF, MB在黑暗中+ NaBH_4 , MB在黑暗中+ NaBH_4 +NGF(图S13)。结果表明, 太阳光对MB的降解过程几乎没有影响, 在没有NGF催化剂的情况下反应无法进行。从拟合程度和反应机理两方面考虑, 一级动力学最为合适。因此, 在后续工作中, 忽略了太阳光的误差, 选择一级动力学进行进一步分析。关于超重力场的影响, 图6(a)为不同条件下MB在超重力场中的降解反应 $d \ln(C/C_0)$ 与时间的关系。当反应混合物中没有NGF催化剂时, 无论是否加入 NaBH_4 , MB在超重力条件下都不会降解。比较图6(b)中样品3(或样品4)和样品5(或样品6)的反应速率, 发现当反应发生在超重力条件下时, MB的降解速率急剧增加。图7显示了MB降解率随着超重力水平的增加而逐渐增大, 这与NB催化还原系统的结果一致。然而, 两个反应体系之间随 G 增加, 反应速率的增加率略有不同, 这是由于反应物在NGF催化剂上的吸附能力不同所致。对于NB体系, 还原剂在吸附NB分子之前被

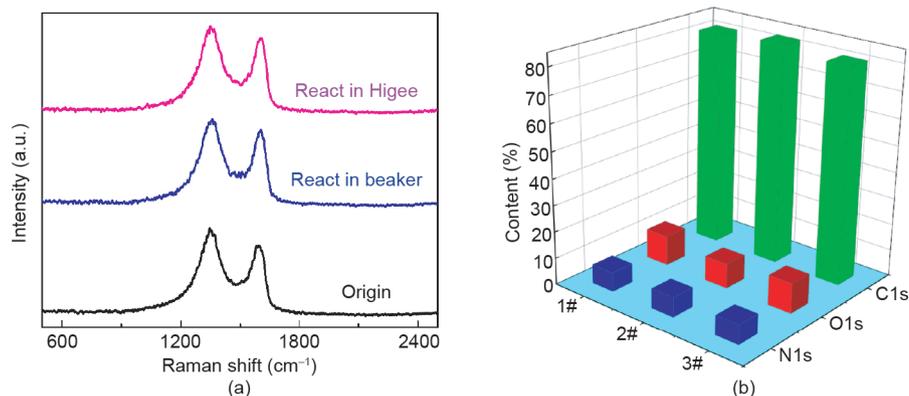


图5. NGF的稳定性。(a) 拉曼光谱;(b) 反应前后用XPS测得的NGF的元素比(其中,“1#”、“2#”和“3#”分别代表原NGF催化剂在正常重力场下反应后和在超重力场下反应后)。

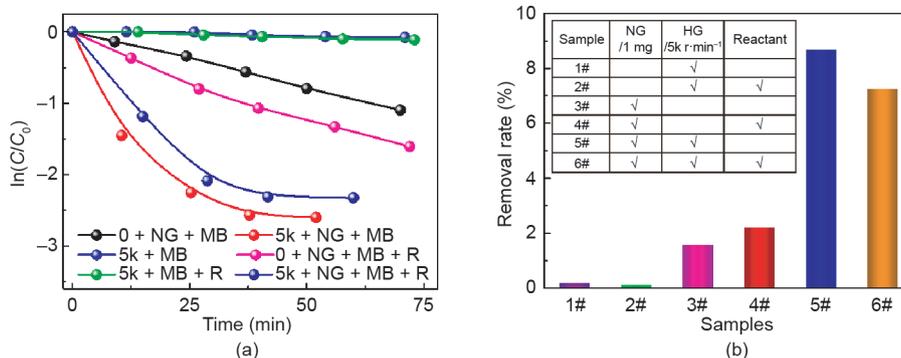


图6. 不同条件下MB在超重力场中的降解反应。(a) $\ln(C/C_0)$ 与时间的关系;(b) 不同反应条件下的降解率(其中,“5k”表示实验中超重力圆管反应器的转速设置为5000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,“R”表示有还原剂的存在)。

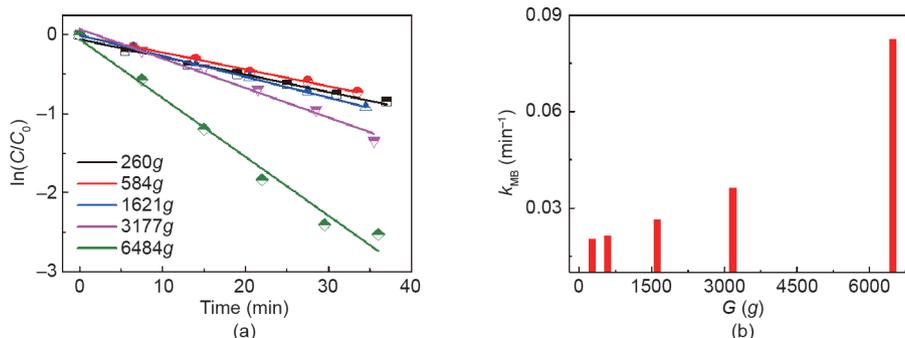


图7. NGF催化剂在超重力场下还原MB的研究。(a) 664 nm波长下的 $\ln(C/C_0)$ 与不同 G 时的反应时间的关系;(b) MB的降解速率与 G 的关系。

吸附到活性中心,因此, NaBH_4 足以进行反应,从而在 G 较低的超重力场下速率急剧增加。然而,对于MB的还原,反应物分子可能被质子化产生阳离子物种,以形成还原和质子化的无色MB。当 NaBH_4 向催化剂提供电子时,生成的自由基与被吸附MB的官能团发生反应,这意味着MB分子和 NaBH_4 还原剂同时被吸附在NGF的表面上,导致在较低重力场下速率的缓慢增加,但在高 G 重力场中速率快速增加[39]。

4. 结论

采用水热法制备了三维结构化NGF催化材料,并对NB的还原和MB的降解性能进行了研究。与传统碳基粉末催化材料相比,碳基三维结构化催化材料易于与产品分离,更具有工业应用前景。在旋转管式反应器中,将非金属催化剂用作超重力反应器内的填料。在超重力水平为6484 g 时,还原反应的 k_{app} 比常规反应器内大5倍以上。NGF催化剂在超重力场下具有优异的催化效率,展现了未来利用超重力技术强化非金属催化反应的应用潜力。

致谢

本文得到国家自然科学基金委项目(21620102007)和中央高校基本科研业务费(JD2002)资助。

Compliance with ethics guidelines

Zhiyong Wang, Zhijian Zhao, Jesse Baucom, Dan Wang, Liming Dai, and Jian-Feng Chen declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.12.018>.

References

- [1] Gong K, Du F, Xia Z, Durstock M, Dai L. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Science* 2009;323 (5915):760-4.

- [2] Geim AK, Grigorieva IV. Van der Waals heterostructures. *Nature* 2013;499(7459):419–25.
- [3] Hu CG, Lin Y, Connell JW, Cheng HM, Gogotsi Y, Titirici M, et al. Carbon-based metal-free catalysts for energy storage and environmental remediation. *Adv Mater* 2019;31(13):1806128.
- [4] Dai L. Metal-free carbon electrocatalysts: recent advances and challenges ahead. *Adv Mater* 2019;31(13):1900973.
- [5] Wang Z, Pu Y, Wang D, Wang JX, Chen JF. Recent advances on metal-free graphene-based catalysts for the production of industrial chemicals. *Front Chem Sci Eng* 2018;12(4):855–66.
- [6] Wang D, Chen KQ, Cheng DG, Peng C, Zhang JT. Green catalytic engineering: a powerful tool for sustainable development in chemical industry. *Front Chem Sci Eng* 2018;12(4):835–7.
- [7] Zhang J, Liu X, Blume R, Zhang A, Schlögl R, Su DS. Surface-modified carbon nanotubes catalyze oxidative dehydrogenation of n-butane. *Science* 2008;322(5898):73–7.
- [8] Li X, Pan X, Yu L, Ren P, Wu X, Sun L, et al. Silicon carbide-derived carbon nanocomposite as a substitute for mercury in the catalytic hydrochlorination of acetylene. *Nat Commun* 2014;5:3688–94.
- [9] Tang P, Hu G, Li M, Ma D. Graphene-based metal-free catalysts for catalytic reactions in the liquid phase. *ACS Catal* 2016;6(10):6948–58.
- [10] Wang Z, Shi J, Wang D, Pu Y, Wang JX, Chen JF. Metal-free catalytic oxidation of benzylic alcohols for benzaldehyde. *React Chem Eng* 2019;4(3):507–15.
- [11] Wang B. The future of manufacturing: a new perspective. *Engineering* 2018;4(5):722–8.
- [12] Yin S, Chen K, Srinivasakannan C, Guo S, Li S, Peng J, et al. Enhancing recovery of ammonia from rare earth wastewater by air stripping combination of microwave heating and high gravity technology. *Chem Eng J* 2018;337:515–21.
- [13] Liu Y, Bai J, Duan H, Yin X. Static magnetic field-assisted synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their adsorption of Mn(II) in aqueous solution. *Chin J Chem Eng* 2017;25(1):32–6.
- [14] Yu Y, Bai S, Wang S, Hu A. Ultra-short pulsed laser manufacturing and surface processing of microdevices. *Engineering* 2018;4(6):779–86.
- [15] Tian Y, Demirel SE, Hasan MMF, Pistikopoulos EN. An overview of process systems engineering approaches for process intensification: state of the art. *Chem Eng Process* 2018;133:160–210.
- [16] Leng J, Chen J, Wang D, Wang JX, Pu Y, Chen JF. Scalable preparation of Gd₂O₃:Yb³⁺/Er³⁺ upconversion nanophosphors in a high-gravity rotating packed bed reactor for transparent upconversion luminescent films. *Ind Eng Chem Res* 2017;56(28):7977–83.
- [17] Pu Y, Leng J, Wang D, Wang JX, Foster NR, Chen JF. Process intensification for scalable synthesis of ytterbium and erbium co-doped sodium yttrium fluoride upconversion nanodispersions. *Powder Technol* 2018;340:208–16.
- [18] He X, Tang R, Pu Y, Wang JX, Wang Z, Wang D, et al. High-gravity hydrolysis approach to transparent nanozirconia/silicone encapsulation materials of light emitting diodes devices for healthy lighting. *Nano Energy* 2019;62:1–10.
- [19] Guo J, Jiao W, Qi G, Yuan Z, Liu Y. Applications of high-gravity technologies in gas purifications: a review. *Chin J Chem Eng* 2019;27(6):1361–73.
- [20] Qin Y, Luo S, Geng S, Jiao W, Liu Y. Degradation and mineralization of aniline by O₃/Fenton process enhanced using high-gravity technology. *Chin J Chem Eng* 2018;26(7):1444–50.
- [21] Luo Y, Luo JZ, Chu GW, Zhao ZQ, Arowo M, Chen JF. Investigation of effective interfacial area in a rotating packed bed with structured stainless steel wire mesh packing. *Chem Eng Sci* 2017;170:347–54.
- [22] Guo Q, Liu Y, Qi G, Jiao W. Study of low temperature combustion performance for composite metal catalysts prepared via rotating packed bed. *Energy* 2019;179:431–41.
- [23] Jiao W, Qiao J, Qin Y, Liu Y. Effects of coexisting substances on aniline degradation with ozone-based advanced oxidation process in high-gravity fields. *Chem Eng Process* 2019;138:36–40.
- [24] Zhang WJ, Zhang B, Shi ZQ. Study on hydrodynamic performance and mass transfer efficiency of nickel foam packing. *Procedia Eng* 2011;18:271–6.
- [25] Lévêquer J, Rouzineau D, Prévost M, Meyer M. Hydrodynamic and mass transfer efficiency of ceramic foam packing applied to distillation. *Chem Eng Sci* 2017;64(11):2607–16.
- [26] Li D, Müller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotechnol* 2008;3(2):101–5.
- [27] Guo HL, Su P, Kang XF, Ning SK. Synthesis and characterization of nitrogen-doped graphene hydrogels by hydrothermal route with urea as reducing/doping agents. *J Mater Chem A* 2013;1(6):2248–55.
- [28] Kangvansura P, Chew LM, Kongmark C, Santawaja P, Ruland H, Xia W, et al. Effects of potassium and manganese promoters on nitrogen-doped carbon nanotube-supported iron catalysts for CO₂ hydrogenation. *Engineering* 2017;3(3):385–92.
- [29] Liu J, Yan X, Wang L, Kong L, Jian P. Three-dimensional nitrogen-doped graphene foam as metal-free catalyst for the hydrogenation reduction of p-nitrophenol. *J Colloid Interface Sci* 2017;497:102–7.
- [30] Lin D, Hu C, Chen H, Qu J, Dai L. Microporous N,P-codoped graphitic nanosheets as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction in whole pH range for energy conversion and biosensing dissolved oxygen. *Chem Eur J* 2018;24(69):18487–93.
- [31] Wang Z, Su R, Wang D, Shi J, Wang JX, Pu Y, et al. Sulfurized graphene as efficient metal-free catalysts for reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Ind Eng Chem Res* 2017;56(46):13610–7.
- [32] Wang Z, Pu Y, Wang D, Shi J, Wang JX, Chen JF. 3D-foam-structured nitrogen-doped graphene-Ni catalyst for highly efficient nitrobenzene reduction. *AIChE J* 2018;64(4):1330–8.
- [33] Hu C, Dai L. Multifunctional carbon-based metal-free electrocatalysts for simultaneous oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution. *Adv Mater* 2017;29(9):4942–50.
- [34] Kästner C, Thünemann AF. Catalytic reduction of 4-nitrophenol using silver nanoparticles with adjustable activity. *Langmuir* 2016;32(29):7383–91.
- [35] Khan SR, Farooqi ZH, Zaman WU, Ali A, Begum R, Kanwal F, et al. Kinetics and mechanism of reduction of nitrobenzene catalyzed by silver-poly (n-isopropylacrylamide-co-allylacetic acid) hybrid microgels. *Mater Chem Phys* 2016;171:318–27.
- [36] Hu H, Xin JH, Hu H, Wang X. Structural and mechanistic understanding of an active and durable graphene carbocatalyst for reduction of 4-nitrophenol at room temperature. *Nano Res* 2015;8(12):3992–4006.
- [37] Yang JH, Sun G, Gao Y, Zhao H, Tang P, Tan J, et al. Direct catalytic oxidation of benzene to phenol over metal-free graphene-based catalyst. *Energy Environ Sci* 2013;6(3):793–8.
- [38] Wunder S, Lu Y, Albrecht M, Ballauff M. Catalytic activity of faceted gold nanoparticles studied by a model reaction: evidence for substrate-induced surface restructuring. *ACS Catal* 2011;1(8):908–16.
- [39] Vidhu VK, Philip D. Catalytic degradation of organic dyes using biosynthesized silver nanoparticles. *Micron* 2014;56:54–62.